

Wahrscheinlich ist unter dem Einfluß des Druckes und der hohen Temperatur eine tiefgehende Kondensation unter Bildung sehr komplizierter Stoffe eingetreten, die nicht untersucht werden konnten. Zwecks Spaltung der Kondensationsprodukte wurden 5.0 g Substanz mit 15 ccm Benzol im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. erhitzt, es wurde jedoch keine Änderung der Verbindung beobachtet, das Benzol hatte gar nichts gelöst.

Die vorliegende Arbeit ist die erste in einer Reihe von Untersuchungen über silicium-organische Verbindungen, die wir vom Standpunkt der Beständigkeit der Bindungen Si-C und Si-O-Si zu studieren beabsichtigen.

Zusammenfassung.

1. Tetraäthyl-silan spaltet unter Wasserstoff-Druck bei 350—360° Äthan ab und geht in Hexaäthyl-disilan über.
2. Triäthyl-phenyl-silan erleidet unter analogen Bedingungen eine tiefgehende Veränderung. Unter Abspaltung von Benzol geht es in Hexaäthyl-disilan über, daneben findet in 2 Mol. Radikal-Austausch statt, der zur Bildung von Diäthyl-diphenyl-silan und Tetraäthyl-silan führt. Außerdem findet eine tiefgehende Kondensation statt.
3. Tetraphenyl-silan ist in den Temperatur-Grenzen 260—450° völlig beständig, bei 490° aber verwandelt es sich in eine unbekannte, in keinem der üblichen Lösungsmittel lösliche, nicht schmelzbare, nicht destillierbare und auch nicht sublimierbare Verbindung. Wahrscheinlich findet hier eine sehr tiefgreifende Kondensation statt.
4. Asymmetrische Silan-Derivate haben die Neigung, unter den Versuchs-Bedingungen symmetrische Struktur anzunehmen.

Leningrad, 10. September 1928.

187. N. A. Orlow und M. A. Belopolsky: Pyrogene Zersetzung der Perhydride des Fluorens und Acenaphthens unter Wasserstoff-Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 14. März 1929.)

In den früheren Mitteilungen des einen von uns¹⁾ wurde der Verlauf der Umwandlungen bei einigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von starkem Wasserstoff-Druck und hohen Temperaturen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die partielle Hydrierung, welche als erste Stufe des Prozesses zu betrachten ist, eine Verminderung der Festigkeit des Moleküls verursacht, die bei längerer Dauer des Vorganges eine Sprengung der Bindungen zwischen den so entstandenen Methylengruppen zur Folge hat. In der vorliegenden Arbeit erschien es uns interessant, einige perhydrierte Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen — die sog. Polynaphthene — denselben Versuchs-Bedingungen auszusetzen. Dieses Interesse ist im besonderen damit begründet, daß die in Rede stehenden Perhydride einen wichtigen Bestandteil mancher Rohstoffe bilden, die im technischen Großbetriebe thermischen Einwirkungen mancherlei Art unterworfen werden.

¹⁾ B. 60, 1950 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 1147 [1928].

Das Vorhandensein von Polynaphthenen der Reihen C_nH_{2n-2} , $C_{11}H_{20-4}$ usw. ist in den Erdölen höchst wahrscheinlich²⁾, sie sind in den Kohlen-Extrakten nachgewiesen³⁾ und im Kokereiteer schon lange vermutet worden. Da auch im „Urteer“ Perhydro-acenaphthen und Perhydro-fluoren⁴⁾, sowie Perhydro-naphthalin und dessen Homologe bereits entdeckt worden sind⁵⁾, so muß mit den pyrogenen Reaktionen der Polynaphthene auch beim Crack-prozeß, bei der Verkokung und bei dem Bergin-Verfahren in seiner Anwendung auf Kohlen und schwere Öle gerechnet werden.

Es war von vornherein zu erwarten, daß der Abbau des Kohlenstoff-Gerüsts bei den Perhydriden eine wesentlich andere Richtung einschlagen würde, als bei den polycyclischen Kohlenwasserstoffen, welche noch wahre Benzolkernne enthalten; so zerfällt z. B. das Fluoren beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck vorwiegend in Benzol und Toluol, was im Hinblick auf die geringe Festigkeit der Bindungen, welche die Methylengruppe mit zwei Benzolkernen vereinigen, im Gegensatz zu den festen Bindungen der CH-Gruppen in den Benzolkernen, leicht erklärlich ist. Dasselbe gilt für das Acenaphthen, das beim Erhitzen mit Wasserstoff seine beiden Methylengruppen abspaltet und in Naphthalin übergeht⁶⁾. Bei den kondensierten Perhydriden wird jedoch keine ihrer Bindungen den Vorzug größerer Festigkeit besitzen; hier wird es sich vielmehr um die relative Stabilität des Penta- oder des Hexamethylenringes, die das Molekül des betr. Perhydrids bilden, handeln.

Leichte Zugänglichkeit, sowie die oben hervorgehobene technische Bedeutung der Acenaphthen- und Fluoren-perhydride veranlaßten uns, die letzteren für unsere Untersuchungen zu wählen.

Schon bei der erschöpfenden Hydrierung des Fluorens nach Ipatjew⁷⁾ läßt sich leicht feststellen, daß der resultierende Kohlenwasserstoff keine einheitliche Substanz darstellt, vielmehr in weiten Grenzen siedet. Unlängst haben Ssadikow und Michailow⁸⁾ bei der Druck-Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Osmium und Ceroxyd eine Substanz erhalten, die zwischen 190–280° bei Atmosphärendruck und zwischen 90–120° bei 12 mm siedete. Obgleich die angeführten Analysen und Konstanten des von Ssadikow und Michailow erhaltenen Körpers auf starke Verunreinigung hindeuten, haben die Genannten doch keine Bedenken gehabt, das erhaltene Kohlenwasserstoff-Gemisch für reines Perhydro-fluoren zu erklären. In Wirklichkeit aber erhält man bei der Druck-Hydrierung des Fluorens neben dem wahren Perhydrid stets ein Gemisch von Spaltstücken seines Moleküls. Es findet also (vielleicht unter Einwirkung des aktiven Katalysators) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen — bei unseren Versuchen 230°, bei Ssadikow und Michailow 300° — eine Berginisation statt. (Die letztere Temperatur-Angabe muß im übrigen falsch sein, wie aus einer unproportional geringen Drucksteigerung im Vergleich mit der Temperatur folgt; augenscheinlich haben Ssadikow und Michailow die Temperatur außerhalb der Bombe im Ofen gemessen, was zu groben Fehlern führt.)

²⁾ Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundlagen d. Erdöl-Verarbeitung, S. 23, Moskau-Leningrad, 1925 (Russ.).

³⁾ Strache-Lant, Kohlen-Chemie, S. 202 [1924], Brennstoff-Chemie 9, 105 [1928].

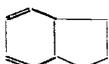
⁴⁾ Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923]. ⁵⁾ B. 57, 1261 [1924]. ⁶⁾ B. 60, 1968 [1927].

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 764 [1909]. ⁸⁾ B. 61, 1792 [1928].

Wir unterwarfen die Gesamtmenge des Hydrierungsproduktes einer Berginisation bei einer höheren Temperatur, um die Ausbeuten an leichter siedenden Kohlenwasserstoffen zu steigern. Die leichte Berginisaat-Fraktion, die bis 150° übergeht, stellt eine Gemisch monocyclischer Naphthene dar, und in der folgenden Fraktion konnte man schon das Auftreten von bicyclischen Naphthenen vermuten. Die Bildung dieser Produkte ist leicht aus dem Schema I ersichtlich:



Durch die Auffindung des Perhydrindens unter den Reaktionsprodukten hätte sich diese Auffassung bestätigen lassen; allein das Perhydrinden (Bicyclononan) ist, wie die meisten Naphthene, kein leicht charakterisierbarer Kohlenwasserstoff, besonders wenn er mit seinen Homologen gemischt vorliegt. Die übliche schonende Dehydrogenisation, etwa über Platin, führt nicht zu dem Stamm-Kohlenwasserstoff — dem Inden —, sondern es bildet sich dabei, wie Zelinsky und Borissow⁹⁾ gefunden haben, nur Bicyclo-

nonadien, ; etwas höhere Dehydrogenisations-Temperatur verursacht bereits eine Spaltung des Fünfringes unter Bildung von Benzol und Homologen. Tatsächlich konnten wir beim Dehydrieren unseres Kohlenwasserstoff-Gemisches bei niedrigerer Temperatur, keine Kohlenwasserstoffe fassen, die bei der Oxydation Benzol-carbonsäuren lieferten.

Darum versuchten wir, bis zum Inden auf einem etwas gewaltsameren Wege zu gelangen, nämlich durch die Pyrogenisation des Kohlenwasserstoff-Gemisches in einem verzinnnten Eisenrohr. Es erschien aber zuerst notwendig, die Anwendbarkeit einer so energischen Dehydrierungs-Methode an reinem Perhydrinden zu prüfen. Kruber¹⁰⁾ hat diese Methode für die Dehydrierung eines wasserstoff-ärmeren Produktes — des Hydrindens — als geeignet befunden. Andererseits konnte Jones¹¹⁾ durch einfaches Überhitzen des Cyclohexans zum Benzol gelangen. Bei dem von uns mit reinem Perhydrinden angestellten Versuch konnte das Inden unter den Reaktionsprodukten mit Sicherheit nachgewiesen werden. Gleichzeitig bildeten sich Cyclopentadien und Naphthalin, als ein Kondensationsprodukt des ersteren¹²⁾, und Chrysen. Es findet hier also — zwar mit geringen Ausbeuten und unter Bildung größerer Mengen von Nebenprodukten — in der Tat eine Dehydrierung statt.

Unter Bildung aller dieser Produkte verläuft auch die Dehydrogenisation der höheren Berginisaat-Fractionen des Perhydro-fluorens, womit die Struktur ihrer Kohlenstoff-Gerüste als aus einem kondensierten System vom Inden-Typus bestehend, sowie gleichzeitig die Richtigkeit des Schemas I bestätigt ist.

In der Literatur haben wir nur einen einzigen Hinweis auf die Möglichkeit einer solchen Umsetzung des Fluorens gefunden. F. Fischer, Schrader und Meyer¹³⁾ beobachteten die Bildung kleiner Chrysen-Mengen beim

⁹⁾ B. 57, 2060 [1924].

¹⁰⁾ B. 57, 1008 [1924].

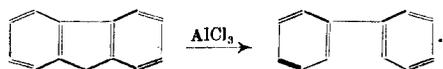
¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 107, 1582 [1915].

¹²⁾ Ztschr. angew. Chem. 22, 344 [1909].

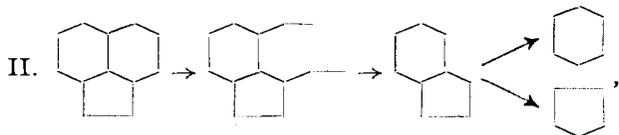
¹³⁾ Gesammelt. Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle 5, 433 [1922].

Hindurchleiten von Fluoren-Dämpfen im Gemisch mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, das auch unter diesen Versuchs-Bedingungen ein Teil des Fluorens eine Hydrierung und eine teilweise Zersetzung bis zum Inden erleidet, welches dann durch weitere Kondensation Chrysen liefert. Wir weisen aber darauf hin, das eine solche „Inden-Spaltung“ nur dem Perhydrid (oder den höheren Hydriden) des Fluorens eigen ist, da Fluoren, wenn es für sich einer erhöhten Temperatur unter Wasserstoff-Druck ausgesetzt wird, sich ziemlich glatt in anderer Richtung spaltet.

Wie der eine von uns früher gefunden hat, erleiden kondensierte Kohlenwasserstoffe einen solchen Zerfall auch bei der Destillation mit Aluminiumchlorid. Dieses wirkt auf Fluoren in gewissem Grade milder ein, als die Berginisation; denn die unmittelbare Bindung zwischen zwei Benzolkernen bleibt noch erhalten, was zur Bildung von Diphenyl führt, wie aus dem weiter unten angeführten Versuch ersichtlich ist:



Es war zu erwarten, daß die Berginisation des Perhydro-acenaphthens der des Perhydro-fluorens analog verlaufen und nach Schema II zu Kohlenwasserstoffen verwandter Struktur führen würde:



jedoch verläuft hier die Berginisation etwas schwieriger und unter Bildung größerer Mengen gasförmiger Produkte.

Das unmittelbare Cracken des Perhydro-acenaphthens liefert direkt Inden, dessen Homologe, Cyclopentadien, Benzol-Kohlenwasserstoffe und nicht näher definierte ungesättigte Verbindungen.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung des Fluorens

wurde in einem beweglichen Hochdruck-Apparat mit Einrichtung zur inneren Temperatur-Messung durchgeführt. Das Fluoren wurde zunächst hintereinander zwei Hydrierungen in Gegenwart von Nickeloxyd unterworfen, während wir bei der dritten Hydrierung ein Gemisch aus Nickeloxyd und Hopcalite, einem neuartigen Gemisch aus den Oxyden des Silbers, Mangans, Kupfers und Kobalts¹⁴⁾, verwendeten. Zusätze dieser Art sind bei der Bereitung der Perhydride sehr nützlich, wie wir bei der Hydrierung des Tetralins zu Dekalin feststellen konnten, und worauf auch einige Patente hindeuten¹⁵⁾. Die Temperatur lag zwischen 210–230^o, die Dauer der Hydrierung betrug jedesmal 10–12 Std., der Anfangs-Wasserstoffdruck 60–70 Atm. Die Gase enthielten, neben überschüssigem Wasserstoff, stets

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922].

¹⁵⁾ H. Wölbling, Hydrierung, S. 66 [1926].

Methan-Kohlenwasserstoffe. Das flüssige Produkt wurde durch sorgfältige Fraktionierung in folgende Teile zerlegt:

Nr. der Fraktion	Siede-temperatur	Menge in g	d_0^{24}	n_D^{16}
1	150—215	19	0.8456	1.4650
2	215—225	6	0.8710	1.4725
3	225—230	4	0.8752	1.4744
4	230—235	5	0.8792	1.4765
5	235—240	14	0.8870	1.4797
6	240—245	13	0.8958	1.4840
7	245—250	27	0.9055	1.4875
8	250—255	47	0.9157	1.4920
9	255—256	87	0.9206	1.4933
10	256—258	57	0.9271	1.4953
11	258—260	10	0.9309	1.4976
Summe		290 g		

Da für die 4. Fraktion ein Molekulargewicht von 161 und für die 8. Fraktion ein solches von 176.3 gefunden wurde, so ist es unmöglich, das gesamte Hydrierungsprodukt für eine einheitliche Substanz (Perhydro-fluoren, $C_{13}H_{22}$, $M = 178.2$) zu halten, worauf auch ohne weiteres die in der Tabelle angeführten Konstanten deutlich hinweisen. In vorwiegender Menge ist das Perhydrid nur in den letzten Fraktionen enthalten, deren Konstanten den Ipatjewschen sehr nahe stehen (Siedetemperatur 254—258°, $d^{22} = 0.9203$).

Die Berginisation

der Hydrierungsprodukte ist in der Weise ausgeführt worden, daß 45—50 g eines Gemisches aller Fraktionen einem 6-stdg. Erhitzen auf 380° bei 70 bis 75 Atm. Wasserstoff-Anfangsdruck ausgesetzt wurden. Als Katalysator diente ein Tonerde-Hopcalite-Gemisch. Das Berginisationsprodukt stellte eine gelbliche, ölige Flüssigkeit mit starker grüner Fluoreszenz und ausgesprochenem Petroleum-Geruch dar.

Im ganzen wurden aus den miteinander gemischten Fraktionen 209 g Öl gewonnen, so daß also ca. 32% vergast worden sind. Nach dem Entfernen der gelösten gasförmigen Produkte ließen sich durch Destillation folgende Fraktionen abtrennen:

I. 70—150°. 80 g; II. 150—200°. 67 g; III. 200—235°. 26 g.

Der Rest erwies sich als unangegriffenes Ausgangsmaterial, dem geringe Mengen verharzter Produkte beigemischt waren.

Die Fraktion I war gegen rauchende Schwefelsäure vollkommen beständig und stellte ein Gemisch von monocyclischen Naphthenen dar.

0.1223 g Sbst.: 0.3827 g CO_2 , 0.1565 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.69, H 14.31.

$d_0^{25} = 0.7580$; $n_D^{14} = 1.4211$.

Fraktion II war gegen Schwefelsäure ebenfalls indifferent.

0.2091 g Sbst.: 0.6688 g CO_2 , 0.2303 g H_2O .

C_9H_{16} . Ber. C 87.10, H 12.90. Gef. C 87.23, H 12.32.

$d_0^{25} = 0.8644$; $n_D^{14} = 1.4759$.

Nach dem Dehydrieren eines Teiles der II. Fraktion über platinierter Kohle bei 300—305° war $d_0^{25} = 0.8874$ und $n_D^{19} = 1.5100$.

Das Dehydrogenisations-Produkt wurde mit Permanganat oxydiert. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung gab nach dem Ansäuern an Äther so gut wie gar nichts ab, auch schied sich hierbei kein Niederschlag aus. Es entwickelte sich nur ein eigentümlicher, an Naphthensäuren erinnernder Geruch.

Als Vorstudie zu einer energischeren Dehydrierung im verzinnnten Eisenrohr wurde, zugleich als Probe auf die Eignung der Methode überhaupt, die Dehydrierung von reinem, nach Ipatjew¹⁶⁾ dargestelltem Perhydriden durchgeführt, da nach unserer obigen Annahme gerade die Perhydridene die höheren Fraktionen bilden. 20 g des reinen Kohlenwasserstoffs wurden durch ein auf 750° erhitztes Rohr hindurchgeleitet. Die dabei entweichenden Gase, in denen uns das Auftreten von Cyclopentadien (als einem der Endprodukte der Zerstörung und Dehydrierung des Perhydrid-Moleküls) wahrscheinlich schien, wurden in eine alkoholische, etwas Natriumäthylat enthaltende Benzophenon-Lösung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit tief bräunlichrot, was auf die Bildung von Diphenylfulven hindeutet¹⁷⁾.

Die Destillation des flüssigen Pyrolysenproduktes führte zu einem beweglichen Öl mit starkem Inden-Geruch und zu Naphthalin. Durch Kondensation des Öles mit Benzaldehyd wurde ein gelber Körper vom Schmp. 136° erhalten, der die grüne Farbenreaktion mit Schwefelsäure gab und dadurch als α -Oxybenzyl-benzyliden-inden erkannt wurde.

Einer ganz ähnlichen pyrogenen Zersetzung wurden auch die höheren Fraktionen des Perhydro-fluoren-Berginisats unterworfen. Die aus 36 g der II. Fraktion und aus 17 g der III. Fraktion erhaltenen 17 g Teer konnten durch eine Destillation in drei Fraktionen zerlegt werden:

I. 45—150°. 10 g; II. 150—205°. 3.5 g; III. 205—230°. 1 g.

Die erste Fraktion reduzierte ammoniakalische Silber-Lösung, was dem Cyclopentadien eigen ist, und enthielt neben beträchtlichen Mengen ungesättigter Verbindungen auch Benzol-Kohlenwasserstoffe. Die II. Fraktion besaß das spezif. Gew. $d_4^{25} = 0.9271$; mit Benzaldehyd in alkalischer Weingeist-Lösung kondensierte sich das Öl zu einem Körper, der nach 2-maliger Krystallisation aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch scharf bei 136° schmolz und eine tiefgrüne Färbung mit Schwefelsäure gab.

0.1983 g Subst.: 0.6459 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 89.03, H 5.81. Gef. C 88.83, H 5.94.

Die Bildung des α -Oxybenzyl-benzyliden-indens deutet auch hier unzweifelhaft auf einen Inden-Gehalt der untersuchten Fraktion hin.

Die III. Fraktion besteht aus Naphthalin (aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 79.5°). Der Destillationsrückstand wird in der Kälte nahezu fest und enthält wahrscheinlich Chrysen. Beim Auflösen des größten Teiles der Schmiere in Äther blieb in kleiner Menge ein unlöslicher Rückstand zurück, welcher bei der Sublimation ein gelbliches Sublimat lieferte, das ein gelbrotes Pikrat gab.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fluoren.

100 g Fluoren wurden mit 8 g Aluminiumchlorid verrieben, wobei sich die Masse carminrot färbte. Bei der Destillation aus einem Würtzschens

¹⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 994 [1913].

¹⁷⁾ J. Thiele, B. 33, 672 [1900].

Kolben gingen 35 g eines dunkelvioletten Öles über, das sich beim Behandeln mit Wasser entfärbte. Das getrocknete Öl siedete größtenteils zwischen 225–279° und schied beim Erkalten Krystalle aus. Da die früheren Versuche einen Gehalt des Öles an Hydriden erwiesen hatten, so wurde es zwecks Dehydrierung mit Schwefel erhitzt. Dabei wird das im Öl befindliche Fluoren in Bis-diphenylen-äthan verwandelt, welches in Alkohol nur schwierig löslich ist. Die Schmelze wurde deshalb 3-mal mit kochendem Weingeist extrahiert und der Rückstand nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert. Dabei ging er zwischen 245–252° über. Auf diese Weise wurden 10 g einer gelblichen, krystallinischen Masse gewonnen, die nach dem Abpressen auf der Tonplatte und dem Umkrystallisieren aus Alkohol 7 g wog und den Schmp. 71–72° besaß. Die Substanz krystallisierte in großen, farblosen Tafeln.

0.1953 g Sbst.: 0.6658 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.1965 g Sbst.: 0.6728 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

C₁₂H₁₀. Ber. C 93.5, H 6.5. Gef. C 92.97, 93.38, H 6.73, 6.69.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Gemisch gleicher Teile Eisessig und Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) wurde ein Dinitrokörper vom Schmp. 232° erhalten.

0.3155 g Sbst.: 29.8 ccm N (20°, 766.4 mm).

C₁₂H₈N₂O₄. Ber. N 11.48. Gef. N 11.09.

Dieser lieferte bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure silberglänzende Schuppen, die alle Reaktionen des Benzidins aufwiesen.

Hierdurch ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fluoren (neben Koks) Diphenyl gebildet wird.

Berginisation und Cracken des Acenaphthen-perhydrids.

Das zu den Versuchen dienende Perhydrid wurde durch wiederholtes Hydrieren des Acenaphthens unter den beim Fluoren angegebenen Bedingungen gewonnen. Sein Siedepunkt lag zwischen 232–239°; $d_0^{25} = 0.9329$; $n_D^{14} = 1.5200$ (nach Ipatiew: $d^0 = 0.9370$). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure findet nur eine sehr schwache Reaktion statt. In vollem Einklang mit der Abwesenheit von leichteren Fraktionen und demgemäß mit der Homogenität des Hydrierungsproduktes steht auch die größere Beständigkeit des Perhydro-acenaphthens im Vergleich mit derjenigen des Perhydrofluorens bei der Berginisation. Eine 4-stdg. Berginisation des Perhydrids bei etwa 380–400° verändert es nur wenig; eine 6-stdg. Berginisation dagegen bei ca. 450° ruft schon eine erhebliche Zersplitterung des Kohlenwasserstoffes unter Bildung von Gasen hervor. Es wurden 12% einer Benzin-Fraktion erhalten (bis 150°): $d_0^{25} = 0.7908$; $n_D^{16} = 1.4570$, die auch Benzol-Kohlenwasserstoffe enthält. 55% blieben unverändert.

Für den Crackversuch wurden 350 g des Perhydro-acenaphthens durch ein verzinntes, 2 cm weites Eisenrohr, das auf einer Länge von 60 cm bis 650° erhitzt war, mit einer Geschwindigkeit von 70 Tropfen pro Minute hindurchgeleitet. Die aus den Kühlern entweichenden Gase passierten gekühltes Tetralin, dann eine Gasuhr und schließlich eine Waschflasche mit Brom. Im ganzen hatten sich 70 l Gas gebildet. Seine Analyse (vor der Behandlung mit Brom) ergab einen Gehalt an:

C_nH_{2n}: 26.8%, C_nH_{2n+2}: 43.9%, H₂: 29.4%.

Das erhaltene Bromid siedete größtenteils zwischen 130—135°; $d_0^{25} = 2.057$; $n_D^{16} = 1.5340$; es lag danach ein Gemisch von Äthylen- und Propylen-Dibromid vor. Eine Abscheidung von Kohle im Rohr war kaum zu bemerken. Dem flüssigen Teer wurden auch die aus dem Tetralin bis 200° abdestillierten Kohlenwasserstoffe zugesetzt. Im ganzen betrug die Ausbeute an flüssigem Teer 253 g. Das Produkt wurde durch Destillation in folgende vier Fraktionen zerlegt:

- I. 40—135°.. 51 g; II. 135—170°.. 12 g; III. 170—215°.. 46 g;
IV. 215—240°.. 120 g; Rückstand.. 18 g.

Aus der ersten Fraktion ließ sich ein Teil zwischen 40—80° abdestillieren. Beim Vermischen des Destillats mit einer warmen alkohol. Benzophenon-Lösung, die Natriumäthylat enthielt, färbte sich das Gemisch dunkel blutrot, doch schied sich beim Stehen kein Niederschlag aus, was auf eine nur geringe Menge des gebildeten Fulvens hindeutete. Beim Abdestillieren mit Wasserdampf gingen als Vorlauf Alkohol und leichte Kohlenwasserstoffe über, denen wenige Tropfen eines rötlichen Öles folgten, das besonders aufgefangen wurde. Das Öl erstarrte zu einer roten, krystallinischen Masse, die die für Diphenylfulven charakteristische grüne Färbung mit Eisessig-Schwefelsäure zeigte. Das Fulven war noch unrein und enthielt große Mengen Benzophenon, doch störte das letztere die Farbenreaktion in keiner Weise.

Der über 80° siedende Teil der I. Fraktion wurde durch energisches Nitrieren in einen gelblichen, krystallinischen Nitrokörper verwandelt, welcher nach 3-maliger Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 81° aufwies. Die Mischprobe mit reinem Trinitro-toluol gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Hiermit ist das Vorhandensein von Cyclopentadien und Toluol in der I. Fraktion festgestellt.

Fraktion II wurde nicht näher untersucht. Die III. Fraktion besaß das spezif. Gew. $d_0^{25} = 0.9212$. 10 g des Öles wurden mit Benzaldehyd und Alkali behandelt. Das gelbe Kondensationsprodukt schmolz nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin scharf bei 136°, war also reines α -Oxybenzylbenzyliden-inden; seine Menge betrug 2.5 g. Es wurde dann weiter versucht, auch eine Kondensation mit Oxalester durchzuführen¹⁸⁾, dabei konnte aber kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Die überaus leichte Bildung eines einheitlichen Kondensationsproduktes mit 2 Mol. Benzaldehyd und die Unmöglichkeit, ein individuelles Kondensat mit Oxalester zu gewinnen, ließ das Vorhandensein von Inden-Homologen vermuten; letztere verbinden sich nur mit 1 Mol. Benzaldehyd und bilden flüssige substituierte Benzyliden-indene, die von dem festen α -Oxybenzylbenzyliden-inden leicht abgetrennt werden können¹⁹⁾. Mit Oxalester kondensieren sich dagegen die Homologen ebenso leicht wie Inden selbst, unter Bildung eines schwer trennbaren Gemisches.

Die Abtrennung der Indene von den begleitenden Kohlenwasserstoffen geschah nach Weißgerber²⁰⁾. 20 g der III. Fraktion wurden mit Natriumamid gelinde gekocht. Dabei fand eine lebhafte Ammoniak-Entwicklung statt. Nach dem Entfernen der flüssigen Kohlenwasserstoffe wurde die Schmelze mit Wasserdampf destilliert; dabei ergaben sich 2 g eines Öles vom spezif. Gew. $d_0^{25} = 0.9697$, das zwischen 190—200° siedete.

¹⁸⁾ B. 33, 851 [1900].

¹⁹⁾ B. 35, 1762 [1902].

²⁰⁾ B. 42, 569 [1909].

Molekulargewichts-Bestimmung: 0,5628, 0,8026, 1,2997 g Sbst. in 18 g Benzol: $\Delta = 1,312^{\circ}$, $1,863^{\circ}$, $2,953^{\circ}$.

C_9H_8 . Ber. M 116; $C_{10}H_{10}$. Ber. M 130. Gef. M 119,1, 119,6, 122,2.

Das Öl besitzt einen intensiven Inden-Geruch, verharzt mit Schwefelsäure und bildet ein orangegelbes Pikrat. Es lag in dem Öl mithin ein Gemisch von Inden mit Methyl-inden vor. Die nicht zur Inden-Reihe gehörenden flüssigen Kohlenwasserstoffe (aus der III. Fraktion) gaben bei der Oxydation ein Gemisch von Benzol-carbonsäuren.

Die IV. Fraktion bestand größtenteils aus unverändertem Perhydro-acenaphthen, welches durch Waschen mit Schwefelsäure leicht von den ungesättigten Verbindungen getrennt werden konnte. Der Destillations-Rückstand bildete ein zähflüssiges, braunes Harz und enthielt, dem Anschein nach, kein Acenaphthen.

Die mitgeteilten experimentellen Ergebnisse lassen einige Schlüsse hinsichtlich mancher pyrogener Prozesse zu. Das Auftreten der Indene in den Kokerei-Produkten und im Urteer hat bis jetzt keine plausible Erklärung gefunden. Die pyrogene Inden-Synthese aus Acetylen ist zwar experimentell von R. Meyer²¹⁾ und Zelinsky²²⁾ erforscht worden, mit dem Sturz der Acetylen-Theorie der Teerbildung verlieren aber diese Arbeiten ihre Beweiskraft, und somit bleibt das Vorkommen von Indenen in den technischen Pyrogenisationsprodukten ohne Erklärung. Die Fluorenhydride sind von A. Pictet²³⁾ in der Steinkohle aufgefunden worden, die Möglichkeit der Inden-Bildung aus einem der Hydride ist im Vorliegenden von uns bewiesen; das Gleiche gilt für Cyclopentadien. Die leichten Fraktionen des Ölgas-Teers (Drip Oil) enthalten sehr große Mengen von Inden²⁴⁾. Seine Bildung ist durch Abbauprozesse der hochmolekularen Petroleum-Polynaphthene mit kondensierten Penta- und Hexamethylenkernen leicht erklärlich.

In gewisser Hinsicht ist die Bildung des Indens der Naphthalin-Bildung aus niederen Hydriden der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe analog, wie dies früher der eine von uns an den Beispielen Anthracen, Phenanthren, Reten und Chrysen²⁵⁾ bewiesen hat.

Der Berginisierung der Perhydride steht die gewöhnliche Pyrolyse in dem Sinne nahe, daß in beiden Fällen die hierbei entstehenden Produkte nach demselben Plan gebaut sind, d. h. ihr Kohlenstoff-Gerüst ist das gleiche.

Natürlich sind die Berginisate gesättigter, während bei der Pyrolyse mit dem Abbau des Ausgangsmaterials zu kleineren Bruchstücken auch die Dehydrogenisationsprozesse gleichen Schritt halten.

Wir halten es für unsere Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. W. Ipatiew unseren besten Dank für die Zurverfügungstellung seines Laboratoriums auszusprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

²¹⁾ B. 45, 1609 [1912].

²²⁾ B. 57, 264 [1924].

²³⁾ B. 44, 2486 [1911].

²⁴⁾ R. Brown, Industr. Engineer. Chem. 20, 1178 [1928].

²⁵⁾ Letzteres in Gemeinschaft mit Lichatschew, vergl. B. 62, 719 [1929].